

**Über die Hydrogenolyse von Benzylamin-
Derivaten und über eine Umlagerung tertiärer
Amine durch Lithiumaluminiumhydrid**

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

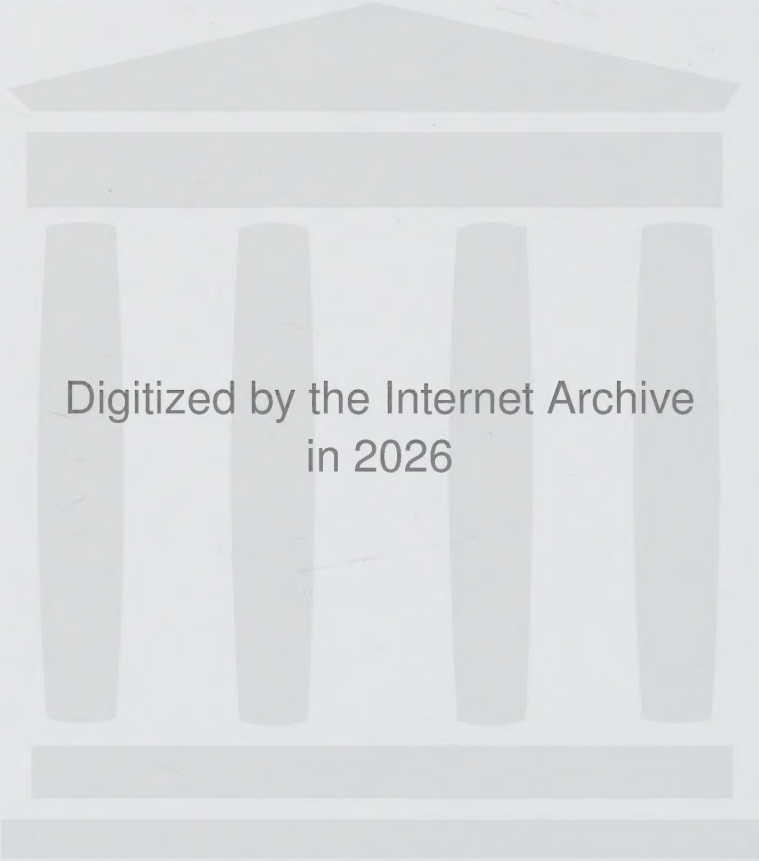
ULRICH SOLMS

aus Berlin (Deutschland)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über die Hydrogenolyse von Benzylamin-
Derivaten und über eine Umlagerung tertiärer
Amine durch Lithiumaluminiumhydrid

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ULRICH SOLMS

aus Berlin (Deutschland)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1953

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *T. Reichstein* und P. D. Dr. *H. Dahn*.

Basel, den 26. Juni 1951.

Prof. Dr. *A. Ostrowski*
Dekan.

Herrn *Ulrich Solms* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 26. Juni 1951 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 26. Juni 1951 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die Hydrogenolyse von Benzylamin-Derivaten und über eine Umlagerung tertiärer Amine durch Lithiumaluminiumhydrid

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über eine Umlagerung tertiärer Amine durch Lithiumaluminiumhydrid

Für eine systematische Untersuchung benötigten wir N-Methyl-N- α -menaphtyl-fluorenylamin-(9) (IVa) sowie das entsprechende β -Menaphtylderivat IVb. Zur Herstellung dieser beiden tertiären Amine wurde folgender Weg eingeschlagen: Das aus Fluorenon nach der *Leuckart'schen* Methode¹⁾ leicht zugängliche N-Formyl-fluorenylamin-(9) (I)²⁾ wurde mit LiAlH_4 ³⁾ in 70% Ausbeute in N-Methyl-fluorenylamin-(9) (II), eine Base vom Smp. 50—52°, verwandelt. Diese wurde mit α - bzw. β -Naphthoylchlorid zu den Amidien IIIa bzw. IIIb umgesetzt, die wiederum mit LiAlH_4 reduziert wurden. Als die Reduktion von IIIa in Äther durchgeführt wurde, resultierte in 73% Ausbeute das gesuchte tertiäre Amin IVa vom Smp. 118—119°, das mit einem auf anderem Wege hergestellten⁴⁾ Präparat identisch war. IVa war eine auffallend schwache Base: sie liess sich aus einer wässrigen Suspension des Hydrochlorids durch Äther extrahieren und fand sich demgemäss bei der üblichen Aufarbeitung präparativer Ansätze grösstenteils im „Neutralteil“.

Wenn die Reduktion des Amids IIIa in Tetrahydro-furan statt in Äther durchgeführt wurde, entstand in 56% Ausbeute ein mit IVa isomeres Amin vom Smp. 101—102°. Dieses erwies sich durch Acetylierbarkeit als sekundär⁵⁾, musste also durch eine Umlagerung entstanden sein. Die hydrierende Spaltung lieferte daraus in sehr langsamer Reaktion neben Methylamin einen Kohlenwasserstoff, der mit dem bekannten⁶⁾ 9- α -Menaphtyl-fluoren (VIa) identisch war; im Umlagerungsprodukt mässten also Methylnaphtalin und Fluoren direkt aneinander gebunden sein. — Die gleiche Reaktionsfolge liess sich mit dem β -Naphthoylderivat IIIb durchführen; auch hier erfolgte

1) *M. L. Moore*, *Organic Reactions* **5**, 301 (1949).

2) *B. Schiedt*, *J. pr.* [2] **157**, 203 (1941).

3) *A. Uffer & E. Schlüttler*, *Helv.* **31**, 1397 (1948).

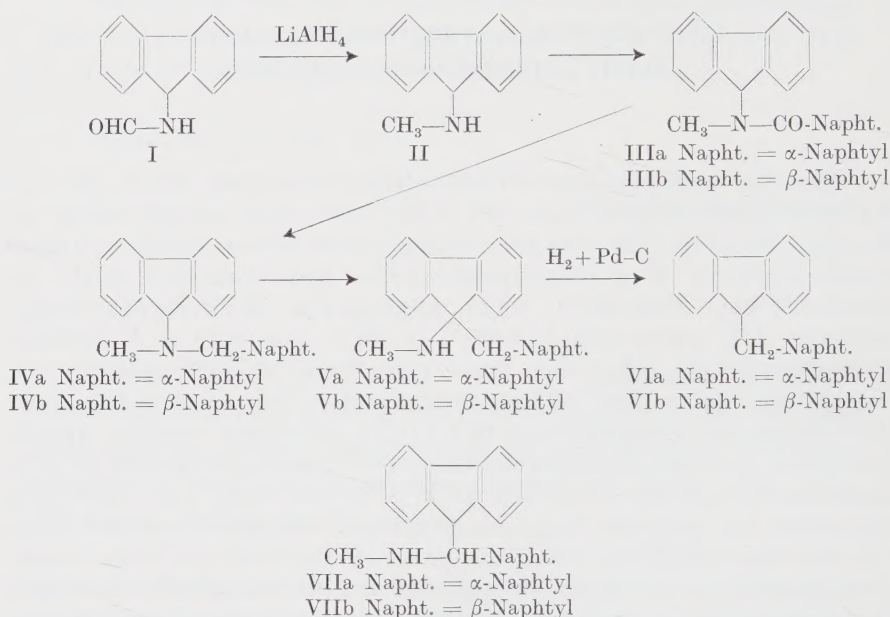
4) *H. Dahn & P. Zoller*, unveröffentlichte Versuche.

5) Dagegen verlief der Test auf sekundäre Amine nach *F. Feigl & V. Anger*, *Mikrochim. Acta* **1**, 138 (1937), negativ, offenbar infolge sterischer Hinderung. Im experimentellen Teil sind weitere sekundäre Amine zusammengestellt, bei denen der Test negativ ausfiel.

6) *W. Schlenk & E. Bergmann*, *A.* **479**, 42 (1930).

7) *A. Sieglitz & H. Jassoy*, *B.* **54**, 2133 (1921).

bei der Reduktion mit LiAlH_4 in Tetrahydro-furan eine Umlagerung zu einem sekundären Amin, das bei der Hydrogenolyse das bekannte¹⁾ 9- β -Menaphtyl-fluoren (VIb) lieferte; zur Identifizierung synthetisierten wir den Kohlenwasserstoff auf neuem Wege.

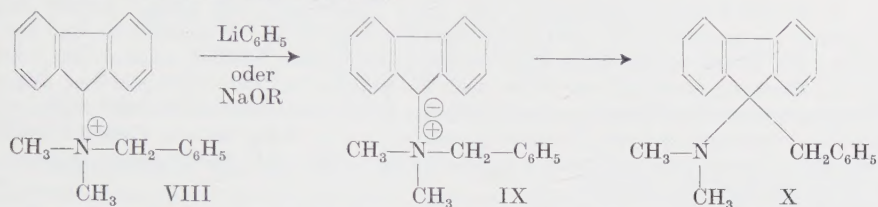


Da Hydrogenolysen bei Zimmertemperatur ohne Umlagerung vor sich zu gehen pflegen, ist die Umlagerung offenbar während der Behandlung mit LiAlH_4 erfolgt. Wir vermuteten, dass sich zunächst durch Reduktion das gesuchte tertiäre Amin IVa bzw. b bildete und erst dieses durch Alkaliwirkung die Umlagerung erlitt. Diese Vermutung liess sich bestätigen: das tertiäre Amin IVa lieferte bei der Einwirkung von LiAlH_4 in Tetrahydro-furan ebenfalls die sekundäre Base.

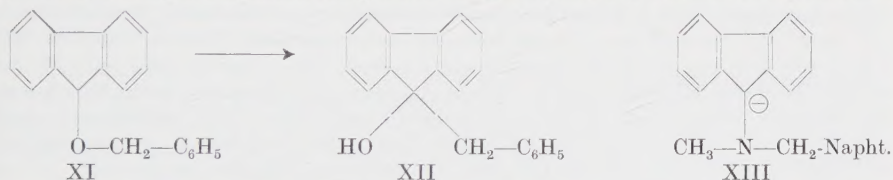
Den Umlagerungsprodukten schreiben wir die Formeln Va bzw. b zu, d. h. wir nehmen an, dass die Menaphtylgruppe an C-9 der Fluorengruppe gewandert ist. Allerdings wäre es auch denkbar, dass umgekehrt die Fluorenylgruppe an die Menaphtylgruppe unter Bildung von VIIa bzw. b gewandert wäre. Die Hydrogenolyse erlaubt keine Entscheidung zwischen V und VII; in beiden Fällen müssten die gleichen Produkte, nämlich VIa bzw. b und Methylamin entstehen. Wir geben jedoch den Formeln Va bzw. b aus Analogiegründen den Vorzug. Zwar scheinen bisher analoge Umlagerungen tertiärer Amine nicht beobachtet worden zu sein; dagegen sind von quaternären Basen entsprechende Umlagerungen bei Einwirkung von

¹⁾ A. Sieglitz & H. Jassoy, B. **54**, 2133 (1921).

Alkalien bekannt. Es handelt sich um die von *Wittig* und Mitarbeitern¹⁾ gründlich untersuchte *Stevens'sche* Umlagerung²⁾, wie z. B. VIII $\rightarrow$ X, die über ein Ylid IX verläuft.



Eine Ylidbildung ist im Fall tertiärer Amine allerdings ausgeschlossen. Dagegen lassen sich als weitere Parallele die ebenfalls von *Wittig*³⁾ untersuchten Umlagerungen metallisierbarer Äther heranziehen, z. B. XI $\rightarrow$ XII. Sowohl bei den quaternären Basen als auch bei den Äthern wandert die Benzylgruppe an den Fluorenylrest. Bei der Entsprechung von Benzyl und Menaphtyl nehmen wir daher die gleiche Umlagerungsrichtung auch in der Reihe der tertiären Amine an.



Diese Formulierung steht auch mit der theoretischen Deutung der Reaktion im Einklang. Der allen erwähnten Umlagerungen gemeinsame Zug ist, dass durch Einwirkung von Alkali der Molekel ein Proton entzogen wird, worauf das entstandene Anion, z. B. XIII, sich umlagert⁴⁾. Die acideste Stelle, die den Verlauf der Umlagerung bestimmt, ist in den Molekeln IV, VIII und XI jeweils an der Fluorenylgruppe zu suchen; dies folgt aus den bekannten Eigenschaften des Fluorens. Das LiAlH_4 wirkt hier nur in seiner Eigenschaft als starke Base, analog Phenyllithium oder Natriumalkoholat. — Es sei noch erwähnt, dass nach *Wittig*⁵⁾ Tetrahydro-furan ein für solche Umlagerungen besonders günstiges Medium ist; von der für Reduktionen empfohlenen Kombination LiAlH_4 -Tetrahydro-furan⁶⁾ wird man also gelegentlich auch in anderen Fällen Umlagerungen erwarten dürfen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Wittig, Tübingen, für aufschlussreiche Diskussionen.

¹⁾ G. Wittig, *Angew. Ch.* **63**, 15 (1951); G. Wittig & G. Felletschin, *A.* **555**, 133 (1944); G. Wittig, R. Mangold & G. Felletschin, *A.* **560**, 116 (1948).

²⁾ T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon & M. McNicol, *Soc.* **1928**, 3193; T. S. Stevens, *Soc.* **1930**, 2107.

³⁾ G. Wittig & L. Löhmman, *A.* **550**, 260 (1942); G. Wittig & W. Happe, *A.* **557**, 205 (1947); G. Wittig, H. Döser & I. Lorenz, *A.* **562**, 192 (1949).

⁴⁾ G. Wittig & G. Felletschin, *A.* **555**, 133 (1944).

⁵⁾ G. Wittig & W. Happe, *A.* **557**, 205 (1947).

⁶⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei U. Solms, *Chimia* **5**, 25 (1951).

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert.

N-Formyl-9-aminofluoren¹⁾ (I). 10 g Fluorenon²⁾ (55 mMol) wurden mit 17 g konz. Ammoniak, 18 g 85-proz. Ameisensäure und 30 cm³ Formamid im Bad auf-geheizt; das Wasser wurde durch einen absteigenden Kühler laufend entfernt. Bei 170° war die Mischung homogen; sie wurde noch 30 Minuten bei 160–170° gehalten. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem farblosen Kristallbrei, der mit 30 cm³ Methanol verrieben, abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurde. 9,9 g farblose Kristalle (Ausbeute 86%); nach Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 209–211°. Die Formylverbindung ist in Aceton sehr leicht löslich.

N-Methyl-fluorenylamin (II). 5 g Formyl-aminofluoren (I) wurden in 50 cm³ trockenem Dioxan warm gelöst bzw. suspendiert, zu einer Lösung von 3,0 g LiAlH₄ (3,3fache Menge) in 100 cm³ Äther gegeben und unter Rückfluss auf 40–50° erwärmt. Die Lösung färbte sich tief orange; es fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Nach 9 Stunden wurde mit wenig Wasser zersetzt, wobei die Farbe nach gelb umschlug. Es wurde dekantiert, der Niederschlag mit wenig Äther gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols und Aufnehmen in Äther wurden die Filtrate vereinigt und mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Dabei fiel ein klebriger Niederschlag eines in Wasser schwer löslichen Hydrochlorids aus, das noch nicht näher untersucht wurde. Aus dem Äther liessen sich 0,54 g Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Der saure Extrakt wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem Äther wurden 3,24 g rohe Base als gelbliches Öl gewonnen (Ausbeute 70%), das bei 106–107°/0,2 mm destillierte (unter Stickstoff) und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war. Bei längerem Stehen unter N₂ färbte sich das Öl grün; eine Probe kristallisierte nach monatelangem Stehen durch. Nach Umlösen aus wenig Petroläther und zweimaliger Sublimation bei 60°/0,01 mm lag der Smp. der farblosen Blättchen bei 50–52°.

3,890 mg Subst. gaben 12,291 mg CO₂ und 2,326 mg H₂O

5,368 mg Subst. gaben 0,337 cm³ N₂ (22°, 723 mm)

C₁₄H₁₃N Ber. C 86,12 H 6,71 N 7,17%

Gef. „ 86,22 „ 6,69 „ 6,91%

Die Substanz zieht äusserst leicht CO₂ an und bildet ein in Äther schwer lösliches Carbinat vom Smp. 70–75°.

Bei einem Versuch, die Reduktion in Äther in einer *Soxhlet*-Apparatur vorzunehmen³⁾, wurden nur ca. 20% rohe sekundäre Base gewonnen.

Hydrochlorid. Die Base II wurde in 2-n. HCl gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft. Nach Verreiben mit Aceton trat Kristallisation ein. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum sublimiert. Smp. 221–222° (unter Zersetzung; bei ca. 200° Umwandlung in sechseckige Körner).

3,812 mg Subst. gaben 10,000 mg CO₂ und 2,060 mg H₂O

4,990 mg Subst. gaben 0,268 cm³ N₂ (23°, 738 mm)

C₁₄H₁₄NCl Ber. C 72,56 H 6,09 N 6,05%

Gef. „ 71,59 „ 6,05 „ 6,01%

Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht, in Aceton schwer löslich.

Nitrosoderivat. 210 mg Hydrochlorid wurden in Wasser gelöst und mit Nitritlösung und verdünnter HCl versetzt. Das ausgefallene Öl erstarrte über Nacht bei 0°. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 65 mg. Nach zweimaliger Sublimation

¹⁾ B. Schiedt, J. pr. [2] 157, 203 (1941).

²⁾ Hergestellt nach E. H. Huntress, E. B. Hershberg & I. S. Cliff, Am. Soc. 53, 2720 (1931).

³⁾ A. Uffer & E. Schlittler, Helv. 31, 1397 (1948).

bei 100°/0,03 mm lag der Smp. bei 114–118°. Zur Analyse wurde 12 Stunden bei 20°/0,03 mm getrocknet.

4,060 mg Subst. gaben 11,173 mg CO₂ und 1,920 mg H₂O

3,179 mg Subst. gaben 0,356 cm³ N₂ (24°, 737 mm)

C₁₄H₁₂ON₂ Ber. C 74,98 H 5,39 N 12,49%

Gef. „ 75,10 „ 5,29 „ 12,48%

Die Subst. war in Alkohol, Äther und Petroläther sehr leicht, in heissem Wasser schwer löslich.

Benzoylderivat. 240 mg Hydrochlorid wurden in üblicher Weise nach *Schotten-Baumann* benzoyliert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Alkohol farblose Nadeln vom Smp. 159–161°. 160 mg. Zur Analyse wurde 4 Stunden bei 60°/0,05 mm getrocknet.

4,150 mg Subst. gaben 12,800 mg CO₂ und 2,178 mg H₂O

7,616 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (23°, 737 mm)

C₂₁H₁₇ON Ber. C 84,26 H 5,72 N 4,68%

Gef. „ 84,17 „ 5,87 „ 4,74%

Die Verbindung ist in Äther und kaltem Alkohol mässig, in Chloroform und Benzol gut löslich.

Das Nitrat wurde durch Behandeln einer ätherischen Lösung der Base mit wenig konz. HNO₃ in Nadeln vom Smp. 180–182° erhalten.

N-α-Naphtoyl-N-methyl-fluorenylamin (IIIa). 1,26 g Methylfluorenylamin (II) wurden in 10 cm³ Pyridin gelöst und mit 1,54 g α-Naphtoylchlorid (25% Überschuss) versetzt. Die rote Mischung wurde 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde mit Wasser und Säure zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde mit 2-n. HCl und mit 2-n. Sodalösung gewaschen; sie lieferte ein Öl, das mit Petroläther verrieben kristallisierte. 1,94 g (86%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Smp. 158–161°. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 80°/0,01 mm getrocknet.

3,078 mg Subst. gaben 9,677 mg CO₂ und 1,438 mg H₂O

7,061 mg Subst. gaben 0,259 cm³ N₂ (26°, 727 mm)

C₂₅H₁₉ON Ber. C 85,93 H 5,48 N 4,01%

Gef. „ 85,79 „ 5,23 „ 4,01%

Das Amid ist in Äther mässig, in Benzol gut und in Petroläther schwer löslich.

N-Methyl-N-α-menaphtyl-fluorenylamin-(9) (IVa). 1,67 g α-Naphtoyl-methyl-fluorenylamin (IIIa) wurden in 100 cm³ Äther warm gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 0,64 g LiAlH₄ (4,7fache Menge) in 100 cm³ Äther gegeben. Die dunkelrote Lösung wurde unter Rückfluss gekocht; nach 5 Stunden wurden weitere 0,15 g Hydrid in 50 cm³ Äther zugegeben. Nach insgesamt 17½ Stunden Kochen wurde die violette Lösung mit wenig Wasser zersetzt; dabei verschwand die Farbe. Nach Zugabe von 30 cm³ Benzol wurde kurze Zeit gerührt und die organische Schicht abgegossen. Sie wurde zur Extraktion der entstandenen Basen mit 2-n. Salzsäure durchgeschüttelt; dabei schied sich ein in Wasser schwer lösliches Hydrochlorid ab, das abfiltriert wurde; 0,25 g (14%) Rohprodukt. Das salzsaure Filtrat ergab bei der Aufarbeitung lediglich harzige Produkte. — Das schwerlösliche Hydrochlorid IVa wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt; Smp. 180–184° (Reste bis 200°). Zur Analyse wurde 5 Stunden bei 90°/0,01 mm getrocknet.

3,250 mg Subst. gaben 9,591 mg CO₂ und 1,771 mg H₂O

6,183 mg Subst. gaben 0,221 cm³ N₂ (27°, 741 mm)

C₂₅H₂₂NCl Ber. C 80,74 H 5,96 N 3,77%

Gef. „ 80,53 „ 6,10 „ 3,97%

Die Mischprobe mit auf anderem Wege hergestelltem Hydrochlorid IVa¹⁾ zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Bestätigung wurde das Hydrochlorid in üblicher Weise in die freie Base verwandelt, die in Alkohol schwer löslich war und nach Impfen kristallisierte. Smp. 118—119°. Die Mischprobe mit auf anderem Wege hergestelltem Amin IVa¹⁾ zeigte keine Depression.

Aus der oben erwähnten, mit Salzsäure gewaschenen Äther-Benzol-Schicht liess sich 1,0 g (Ausbeute 59%) Substanz gewinnen, die nach Umkristallisieren aus Petroläther und aus Alkohol bei 118—119° schmolz; die Mischprobe mit der freien Base IVa zeigte keine Depression. Gesamtausbeute 73%.

Offenbar ist das Hydrochlorid von IVa leicht hydrolysierbar: Nach Schütteln einer Probe mit Wasser und Äther fand sich der grösste Teil der Substanz als freie Base im Äther.

N-Methyl-9- α -menaphtyl-fluorenylamin-(9) (Va). 1,42 g α -Naphtoyl-methyl-fluorenylamin (IIIa) wurden in 25 cm³ absolutem Tetrahydro-furan gelöst, unter Rühren zu einer Lösung von 0,55 g LiAlH₄ (4,7fache Menge) in 25 cm³ Tetrahydro-furan und 10 cm³ Äther gegeben und 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die weinrote Lösung wurde darauf mit Wasser vorsichtig zersetzt, mit HCl angesäuert und im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit 2-n. HCl und Äther durchgeschüttelt; dabei schied sich ein in beiden Phasen schwer lösliches Hydrochlorid ab; 0,84 g (56%) Rohprodukt. — Die ätherische und die salzsaure Lösung wurden nicht näher untersucht. — Das in Wasser schwer lösliche Hydrochlorid wurde mit verdünnter Natronlauge und Äther in die freie Base verwandelt, die nach Trocknen, Abdestillieren des Lösungsmittels und Anreiben mit Alkohol kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 101—102°. Zur Analyse wurde 4 Stunden bei 60°/0,01 mm getrocknet.

3,845 mg Subst. gaben 12,595 mg CO₂ und 2,200 mg H₂O

4,861 mg Subst. gaben 0,185 cm³ N₂ (23°, 732 mm)

C₂₅H₂₁N Ber. C 89,51 H 6,31 N 4,18%

Gef. „ 89,39 „ 6,40 „ 4,23%

Die Base Va ist in heissem Alkohol und in Äther löslich.

Hydrochlorid. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung der Base mit HCl-Gas wurde das Hydrochlorid erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol bei 257° schmolz (unter Zersetzung; vorher Sublimation). Zur Analyse wurde 6 Stunden bei 80°/0,01 mm getrocknet.

3,890 mg Subst. gaben 11,473 mg CO₂ und 2,000 mg H₂O

C₂₅H₂₂NCl Ber. C 80,74 H 5,96%

Gef. „ 80,48 „ 5,75%

Acetylderivat. 50 mg freie Base wurden mit 0,1 cm³ Acetanhydrid und wenig Pyridin 23 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt. Die ausgefallenen Kristalle (25 mg entspr. 45%) wurden mit verdünnter Sodalösung gewaschen und zweimal aus Äther umkristallisiert. Smp. 188—191°. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 110°/0,01 mm getrocknet.

3,768 mg Subst. gaben 11,874 mg CO₂ und 2,120 mg H₂O

8,346 mg Subst. gaben 0,275 cm³ N₂ (24°, 733 mm)

C₂₇H₂₃ON Ber. C 85,91 H 6,14 N 3,71%

Gef. „ 86,00 „ 6,30 „ 3,65%

Hydrierende Spaltung. 80 mg Hydrochlorid von Va wurden in 20 cm³ Alkohol warm gelöst und mit 300 mg 10-proz. Palladium-Tierkohle hydriert. Nach 25 Stunden wurde die Hydrierung nach Aufnahme von 18 cm³ Wasserstoff (korr.; 3,75 Mol.) abgebrochen²⁾. Nach Zugabe einiger Tropfen HCl wurde der Katalysator heiss abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salz-

¹⁾ H. Dahn & P. Zoller, unveröffentlichte Versuche.

²⁾ Ein Ansatz, der nach Aufnahme von 1 Mol H₂ unterbrochen wurde, lieferte 45% Ausgangsmaterial. Es dürfte also teilweise Kernhydrierung eintreten.

säure und Äther durchgeschüttelt; dabei schied sich kein in beiden Phasen unlösliches Ausgangsmaterial ab. Aus der gewaschenen und getrockneten Ätherlösung wurden durch Abdampfen Kristalle erhalten, die bei 100° 0,01 mm sublimiert und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Smp. 133–135°; synthetisches α -Menaphtyl-fluoren (VIa) (s. u.) und die Mischprobe schmolzen gleich.

Die salzsaure Lösung der basischen Hydrierungsprodukte gab bei Versetzen mit Alkali starken Geruch nach Methylamin. Das zerfliessliche Hydrochlorid konnte aus Materialmangel nicht bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert werden.

9- α -Menaphtyl-fluoren (VIa)¹. Fluoren und α -Naphthaldehyd wurden nach *Schlenk & Bergmann*²) zum α -Naphthal-fluoren kondensiert. — 250 mg des rohen Kondensationsproduktes (Smp. 90–100°) wurden in 10 cm³ Alkohol unter Zusatz von wenig Benzol gelöst und mit 150 mg Palladium-Tierkohle (10-proz.) hydriert. Nach 1 Stunde war die Wasserstoffaufnahme mit 19 cm³ (korr.; ber. 18,4 cm³) beendet. Vom Katalysator wurde heiss abfiltriert; aus der erkalteten Lösung fielen 150 mg farblose Nadeln, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 133,5–135,5° schmolzen. (Lit.²) Smp. 135°.)

Umlagerung von IVa mit LiAlH₄. 180 mg N-Methyl-N- α -menaphtyl-fluorenylamin (IVa) wurden in 10 cm³ frisch über LiAlH₄ destilliertem Tetrahydro-furan gelöst und mit 300 mg LiAlH₄ (grosser Überschuss) 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die bordeauxrote Lösung wurde mit wenig Alkohol zersetzt, das Tetrahydro-furan abdestilliert und der Rückstand zwischen 2-n. HCl und Äther verteilt. Es blieben 50 mg eines in beiden Phasen schwer löslichen Hydrochlorids zurück, die nach Absaugen, Waschen und Trocknen bei 253–256° schmolzen und mit dem aus dem Amid IIIa hergestellten Hydrochlorid von Va keine Schmelzpunkt-erniedrigung zeigten. Zur Bestätigung wurde das Hydrochlorid in üblicher Weise in die freie Base verwandelt, die nach Impfen aus alkoholischer Lösung kristallisierte und bei 101–102° schmolz; die Mischprobe mit der Base Va schmolz ebenso.

N- β -Naphthoyl-N-methyl-fluorenylamin (IIIb). 1,57 g N-Methyl-fluorenylamin (II) wurden in 20 cm³ Pyridin mit 1,92 g β -Naphthoylchlorid (25% Überschuss) versetzt. Die rote Lösung wurde 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde Wasser zugegeben, angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde mit 2-n. Säure und mit 2-n. Sodalösung gewaschen; sie lieferte ein Öl, das nach Petrolätherzusatz kristallisierte, 2,45 g (87%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther schmolzen die Prismen bei 155–157°. Zur Analyse wurde 10 Stunden bei 90°/0,01 mm getrocknet.

3,687 mg Subst. gaben 11,628 mg CO₂ und 1,756 mg H₂O

7,095 mg Subst. gaben 0,263 cm³ N₂ (25°, 727 mm)

C₂₅H₁₉ON Ber. C 85,93 H 5,48 N 4,01%

Gef. „ 86,07 „ 5,33 „ 4,06%

Das Amid ist in Benzol gut, in Äther mässig, in Petroläther schwer löslich.

N-Methyl-9- β -menaphtyl-fluorenylamin-(9) (Vb). 2,06 g Amid IIIb wurden in 20 cm³ absolutem Tetrahydro-furan gelöst, unter Rühren zu einer Lösung von 0,8 g LiAlH₄ (4,7fache Menge) in 20 cm³ Tetrahydro-furan und 10 cm³ Äther gegeben und unter Rückfluss gekocht. Nach 19 Stunden wurde die dunkelrote Lösung mit Wasser zersetzt, wobei die Farbe nach Gelb umschlug. Bei Ansäuern mit konz. Salzsäure schied sich ein in Wasser schwer lösliches Hydrochlorid ab, von dem abfiltriert wurde. Die im wässrigen Filtrat enthaltenen 200 mg wasserlöslicher Hydrochloride und die im Tetrahydro-furan gelösten Neutralstoffe wurden nicht näher untersucht. — Das schwer lösliche Hydrochlorid wurde zur Vorreinigung in üblicher Weise in die freie Base verwandelt (1,15 g Öl) und aus deren benzolischer Lösung durch HCl-Gas wieder ausgefällt. Rohausbeute 58%. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol schmolzen

¹) A. Sieglitz & H. Jassoy, B. 54, 2133 (1921).

²) W. Schlenk & E. Bergmann, A. 479, 42 (1930).

die farblosen Prismen bei 252° (Zersetzung; vorher beginnende Sublimation). Zur Analyse wurde 4 Stunden bei 100°/0,01 mm getrocknet.

3,788 mg Subst. gaben 11,170 mg CO₂ und 2,020 mg H₂O

4,862 mg Subst. gaben 0,176 cm³ N₂ (27°, 739 mm)

C₂₅H₂₂NCl Ber. C 80,74 H 5,96 N 3,77%

Gef. „ 80,47 „ 5,97 „ 4,00%

Das Hydrochlorid Vb ist in Äther unlöslich, in heissem Wasser und in heissem Benzol ein wenig löslich.

Das Hydrochlorid wurde in üblicher Weise in die freie Base verwandelt; durch Anreiben mit Alkohol wurden Kristalle vom Smp. 115—117° erhalten.

Das Perchlorat von Vb konnte aus alkoholischer Lösung leicht gewonnen werden. Nach Umkristallisieren aus perchlorsäurehaltigem Alkohol Nadeln vom Smp. 246—249°. Zur Analyse wurde 4 Stunden bei 100°/0,01 mm getrocknet.

6,743 mg Subst. gaben 0,188 cm³ N₂ (21°, 733 mm)

C₂₅H₂₂O₄NCl Ber. N 3,21% Gef. N 3,12%

Acetylderivat. 45 mg freie Base Vb wurden mit 0,1 cm³ Essigsäureanhydrid in wenig Pyridin 22 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt, angesäuert und mit Äther und Benzol ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit verdünnter Salz-äure und Sodalösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibende neutrale Substanz wurde durch Sublimation im Hochvakuum bei 120° Badtemperatur gereinigt. Leicht gelblich gefärbte Kristalle vom Smp. 44—47°, die wegen Materialmangels nicht genügend gereinigt werden konnten. Die Substanz ist in Alkohol, Äther und Petroläther mässig, in Benzol gut löslich.

Hydrierende Spaltung. 200 mg freie Base Vb wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst und mit 300 mg 10-proz. Palladium-Tierkohle hydriert. Nach Aufnahme von 24 cm³ H₂ (korr.; 1,75 Mol.) wurde unterbrochen¹⁾ und heiss vom Katalysator abfiltriert. Im Filtrat fielen in der Kälte Kristalle aus; 80 mg (44%) Neutralkörper, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 162—163,5° schmolz. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 80°/0,01 mm getrocknet.

3,830 mg Subst. gaben 13,188 mg CO₂ und 2,020 mg H₂O

C₂₄H₁₈ Ber. C 94,08 H 5,92%

Gef. „ 93,97 „ 5,90%

Mit synthetischem 9-β-Menaphtylfluoren (VIb) (s. u.) vom Smp. 161—163° zeigte es keine Schmelzpunktniedrigung.

Die Mutterlauge der Hydrierungsprodukte wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand zwischen Äther und verdünnter Salzsäure verteilt. Hierbei konnten 60 mg (27%) Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die basischen Hydrogenolysenprodukte konnten bei einer Hydrierung des Hydrochlorids von Vb in geringer Menge isoliert werden: zerfliessliches Hydrochlorid vom Smp. 215—220° (Methylamin-Hydrochlorid 225—226°); mit Alkali typischer Methylamin-Geruch.

β-Naphtal-fluoren. 0,26 g Natrium und 1,09 g Fluoren wurden nacheinander in 15 cm³ warmem absolutem Alkohol gelöst; darauf wurden bei 60° 0,8 g β-Naphtaldehyd in 5 cm³ absolutem Alkohol zugegeben. Nach 16 Stunden Stehen bei 0° und 4 Tagen bei Zimmertemperatur wurde auf 0° abgekühlt und abgesaugt. Da auch nach Umkristallisieren aus Petroläther und aus Eisessig kein scharf schmelzendes Produkt erhalten wurde, wurden 0,24 g Rohprodukt in Petroläther gelöst und an 6 g Aluminiumoxyd nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Zum Nachwaschen dienten je 15 cm³ Lösungsmittel. Petroläther und die beiden ersten Portionen Petroläther-Benzol (49:1) eluierten Fluoren. Die beiden folgenden Portionen dieser Mischung eluierten ein Gemisch, die

¹⁾ Ein Ansatz, der nach 1 Mol H₂-Aufnahme unterbrochen wurde, lieferte 52% Ausgangsmaterial zurück; ein solcher mit 1,5 Mol H₂ ergab 43%. Daneben vermutlich Kernhydrierung.

10 folgenden gelbe Tafeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 99—100,5° schmolzen. Zur Analyse wurde bei 0,01 mm 1 Stunde bei 60° und 10 Stunden bei 20° getrocknet.

4,027 mg Subst. gaben 13,978 mg CO₂ und 1,819 mg H₂O

C₂₄H₁₆ Ber. C 94,70 H 5,30% Gef. C 94,72 H 5,05%

9-β-Menaphtyl-fluoren (VIb). 95 mg reines β-Naphtal-fluoren wurden in 10 cm³ Alkohol unter Zusatz von wenig Benzol gelöst und mit 100 mg 8,5-proz. Palladium-Tierkohle hydriert. Nach 1½ Stunden war die H₂-Aufnahme mit 8 cm³ (korr.; ber. 7 cm³) beendet. Der Katalysator wurde heiss abfiltriert; in der Kälte schieden sich aus dem Filtrat 25 mg farblose Nadeln aus, die nach Umkristallisieren aus Eisessig bei 161—163° schmolzen. Lit.¹⁾ für auf anderem Wege hergestelltes 9-β-Menaphtyl-fluoren: Smp. 164°.

Feigl-Anger'sche Farbreaktion auf sekundäre Amine. Die Farbreaktion mit Acetaldehyd und Natriumnitroprussiat nach *Feigl & Anger*²⁾ versagte bei den durch Umlagerung entstandenen sekundären Aminen Va und b. Zu Vergleichszwecken wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Amine in kleinen Mengen geprüft. Hydrochlorid und -bromid zeigten im allgemeinen die gleiche Reaktion wie die freie Base. Primäre und tertiäre Amine reagierten in keinem Fall. Der Effekt der sterischen Hinderung tritt deutlich zutage.

	Methyl-	Benzyl-
-benzylamin	+	±
-p-phenyl-benzylamin	+	
-α-menaphtylamin	+	-
-β-menaphtylamin	+	±
-fluorenylamin	+	-
-benzhydrylamin	+	-
-9-α-menaphtyl-fluorenylamin (Va) . .	-	
-9-β-menaphtyl-fluorenylamin (Vb) . .	-	

+ = blau, positiv; ± = rotviolett, nicht eindeutig; - = rosarot, negativ.

Zusammenfassung.

N-Methyl-N-α-menaphtyl-fluorenylamin-(9) (IVa) zeigt unter der Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydro-furan eine Umlagerung zu einem sekundären Amin Va, indem die Menaphtylgruppe an den Fluorenylrest wandert. Diese Umlagerung tritt auch bei der Reduktion des entsprechenden Amids mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydro-furan, nicht dagegen in Äther auf. Bei β-Menaphtylderivaten wurde die gleiche Umlagerung beobachtet. Die Reaktion entspricht vermutlich den bekannten Umlagerungen gewisser Äther und quaternärer Basen durch starke Alkalien.

¹⁾ A. Sieglitz & H. Jassoy, B. 54, 2133 (1921).

²⁾ F. Feigl & V. Anger, Mikrochim. acta I, 138 (1937).

Curriculum vitae.

Ich, Ulrich Solms, von Berlin (Deutschland), wurde am 23. September 1921 als Sohn des Dr. med. Ernst Solms, Frauenarzt und Chirurg, und seiner Gattin Hertha, geb. Hirschweh, in Charlottenburg (Berlin) geboren.

Ich besuchte während vier Jahren die Volksschule, dann fünf Jahre lang das Fichte-Gymnasium in Berlin und anschliessend das schweizerische Landerziehungsheim Schloss Glarisegg bei Steckborn; im Herbst 1939 bestand ich die eidgenössische Maturität in Bern. In der Folge unterrichtete ich während 13 Monaten in Glarisegg in mathematischen Fächern.

Im November 1940 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel zum Studium der Chemie, trat jedoch anfangs 1941 für zunächst neun Monate in den schweizerischen Arbeitsdienst ein, welchem ich im ganzen 18 Monate widmete.

Im Sommer 1944 legte ich bei Herrn Prof. H. Erlenmeyer das Vorexamen in anorganischer Chemie ab. Im Frühjahr 1948 bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie und begann an der organisch-chemischen Anstalt unter der Aufsicht von Herrn Prof. T. Reichstein und unter der Leitung von Herrn Dr. H. Dahn, P.D., die vorliegende Arbeit, die ich im Wintersemester 1950/51 abschloss.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: E. Berger, P. Buchner, H. Dahn, S. Edlbacher, H. Erlenmeyer, C. Grob, A. Hagenbach, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, A. Portmann, T. Reichstein, M. Reinhard, P. Ruggli, E. Schlittler, M. Wehrli, R. Wizinger.

Allen diesen Herren, namentlich den Herren Professoren H. Erlenmeyer und T. Reichstein, danke ich bestens für ihre Bemühungen; ganz besonders möchte ich Herrn Dr. H. Dahn für seine umsichtige Unterstützung dieser Arbeit und seine wertvollen Anregungen meinen Dank aussprechen.

